AROMATIZANTI

Cap.II AROMA PRODUSULUI ALIMENTAR

1.7. Aroma produsului alimentar

Aroma unui produs alimentar corespunde unui anumit stadiu al evoluției naturale(consecința unor procese biochimice inițiate de enzimele proprii țesuturilor vegetale – fructe, legume), sau de elaborare tehnologică impusă de o serie de factori, printre care se amintesc şi obiceiurile alimentare ale unei populații(consecința proceselor biochimice inițiate de enzimele proprii țesuturilor vegetale sau animale sau de către enzimele adăugate sau cele elaborate de microorganisme, precum şi consecința proceselor tehnologice). Astfel, aroma fructelor şi legumelor, în stadiul inițial de maturare, se deosebeşte de cea a fructelor şi legumelor aflate în stadiul final de maturare(evoluție naturală), fapt evidențiat în fig...

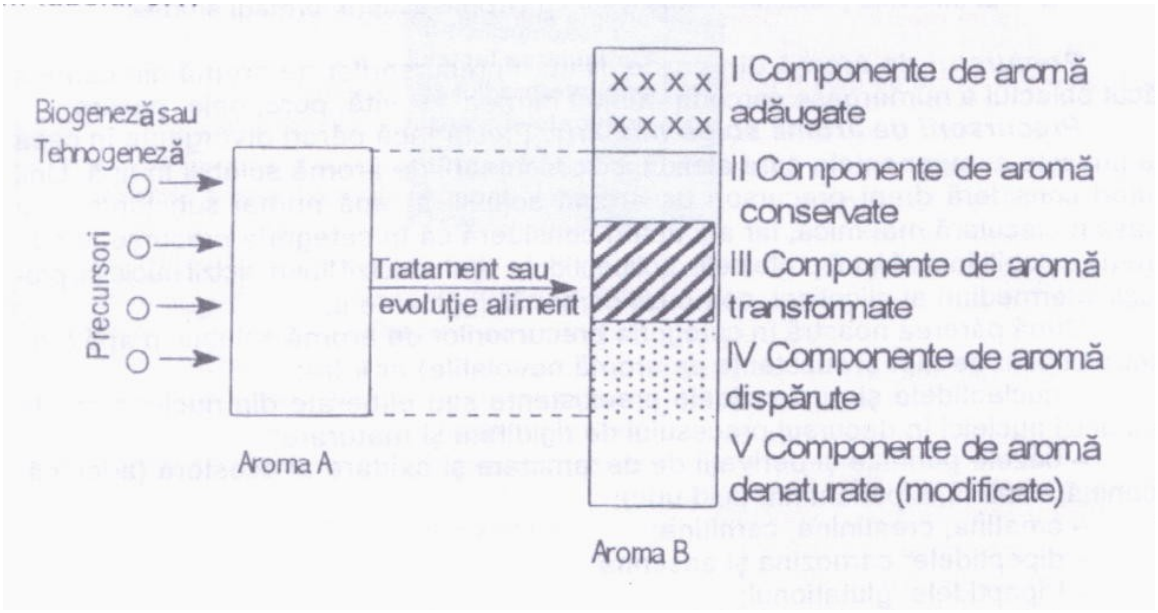


Fig. Evoluția aromei unui produs alimentar

Creşterea intensității aromei produsului alimentar, după prelucrarea tehnologică a acestuia, se poate realiza şi printr-un tratament enzimatic. Este cazul fructelor şi legumelor, care după fierbere în apă, blanşare în apă/abur, sterilizare, uscare, pierd în mare parte substanțele volatile de aromă, dar rămân precursorii care sunt transformați în substanțe de aromă prin adaos de enzime(fig....). Aşa cum s-a menționat se produc arome intense în produsele alimentare în urma aplicării unui tratament termic, datorită transformării chimice a unor substanțe denumite precursori de aromă.

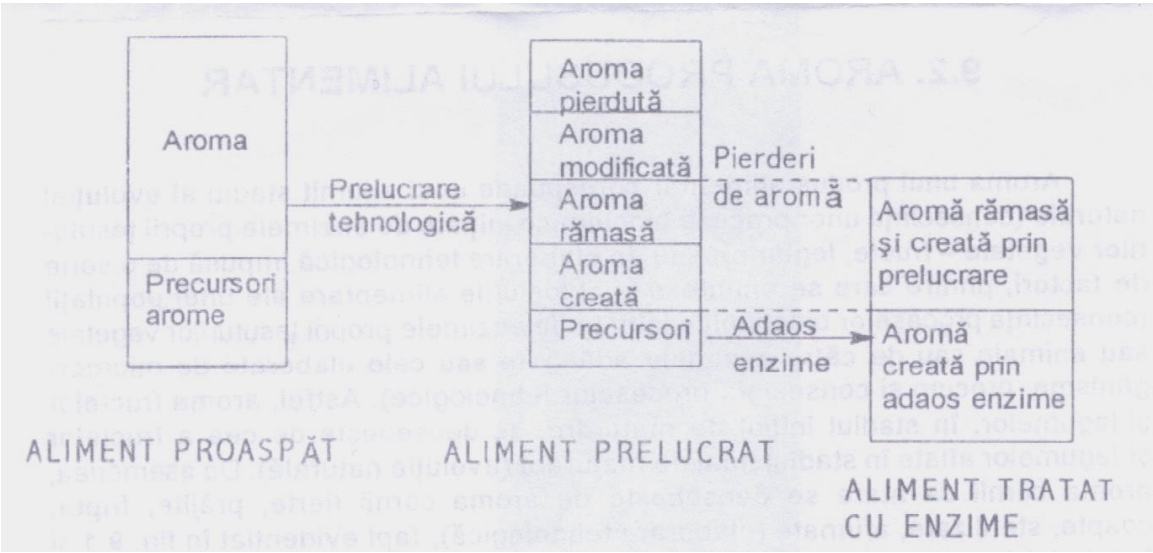


Fig. Influența prelucrării alimentelor cu enzime asupra formării aromei.

Multe produse alimentare sunt lipsite total sau parțial de miros, dar prin masticație se pun în evidență o serie de senzații care sunt grupate sub denumirea de arome. În consecință, aroma este rezultatul unei senzații gustative şi al unei senzații olfactive. În timpul masticației, alimentele amestecate cu salivă, degajă emanații odorante care pătrund în partea superioară a foselor nazale împreună cu aerul expirat. Actul reflex al deglutiției, care împiedică pătrunderea bolului alimentar în căile respiratorii determină direcția curenților de aer. După intrarea alimentelor în esofag, respirația se normalizează, apare o respirație energică, iar aerul împreună cu vaporii odoranți pătrunde în cavitatea bucală, în cea nazală şi atunci se simte aroma mâncării sau băuturii.

În terminologia engleză, noțiunea de aromă are trei sensuri diferite. În primul rând noțiunea se foloseşte pentru a descrie senzația – răspunsul fiziologic şi psihologic – la stimuli. În al doilea rând, noțiunea se referă la stimulul însuşi, la proprietățile substanței, pe care o percepem ca aroma acelei substanțe. În al treilea rând noțiunea se referă la o anumită categorie de substanțe care cauzează un stimul.

Societatea chimiştilor pentru arome din SUA a propus două definiții pentru aromă:

- ***Aroma este senzația provocată de proprietățile oricărei substanțe luate în gură care stimulează unul sau amândouă simțurile de gust şi miros şi în unele cazuri, receptorii senzațiilor dureroase şi tactile din gură, primită şi interpretată de creier.***
- ***Aroma este o substanță care poate fi o entitate chimică singulară sau un amestec de substanțe chimice, de origine sintetică sau naturală, al cărui scop primar este de a oferi o aromă particulară unui aliment sau altui produs luat în gură.***

La formarea senzației de aromă participă, în afară de componenți de gust şi miros şi un mare număr de alți componenți printre care aminoacizi, peptide, proteine şi lipide.

Este cunoscut faptul că, în cursul proceselor de hidroliză enzimatică, se formează peptide cu gust amar, în special fosfopeptide şi valină. Două peptide izolate din ceapă, au prezentat un gust puternic, caracteristic. O aromă plăcută a fost descrisă pentru anserină şi carnozină. Mai multe copolipeptide ce conțin acid glutamic, acid aspartic, lizină şi ornitină prezintă o aromă plăcută şi proprietăți de intensificare a aromei.

Proteinele nu exercită o acțiune asupra gustului, însă ele contribuie în mod indirect la aromă cu efecte tactile şi de absorbție, în special la produsele bogate în proteine, cum sunt produsele lactate şi preparatele din carne.

În formarea aromei, un rol important îl au lipidele, în special în evidențierea specificului aromei. Lipidele cu volatilitate scăzută sunt fără aromă, însă acizii graşi cu greutate moleculară mică participă la formarea gustului şi aromei diferitelor produse şi în special a brânzeturilor maturate.

Indiferent de natura aromei, după Hewitt, compuşii de aromă din alimente au patru caracteristici comune:

- Constau din mai mulți componenți, unii prezenți în proporție mare, cei mai mulți în concentrație mică;
- Îşi exercită efectul în concentrații extrem de mici;
- Au o configurație moleculară specifică;
- Sunt compuşi termolabili.

În cazul produselor vegetale s-a stabilit că substanțele cu aromă se formează pe cale enzimatică din substanțe lipsite de aromă, numite precursori de aromă. În timpul proceselor tehnologice, datorită temperaturii sau oxidării, compuşii de aromă pot fi degradați. S-a constatat că poate fi refăcută aroma inițială prin adăugarea unor enzime adecvate, extrase din produsul vegetal sau din diferite preparate fungice, care acționează asupra precursorilor, transormându-i în produşi de aromă.

Aroma unui produs alimentar corespunde unui anumit stadiu al evoluției naturale, consecință a unor procese biochimice inițiate de enzimele proprii sau de elaborarea tehnologică impusă de o serie de factori, printre care se amintesc şi obiceiurile alimentare ale unei populații. Astfel aroma fructelor şi legumelor în stadiul inițial de maturare se deosebeşte de cea a legumelor şi fructelor aflate în ultimul stadiu de maturare (evoluții naturale). De asemenea aroma cărnii ca

atare se deosebeşte de aroma cărnii fierte, prăjite, fripte, coapte, sterilizate, afumate (elaborare tehnologică).

Clasificarea aromelor

Clasificarea aromelor , a diverselor aromatizante este o problemă dificilă căreia nu i s-a găsit încă o soluție ştiințifică. Coexistă o serie de criterii care duc însă la clasificări mai mult sau mai puțin acceptabile şi importante din punct de vedere practic.

- **După relația dintre aroma şi produs distingem:**

- *arome pentru produse care nu posedă arome proprii, de exemplu arome pentru bomboane, guma de mestecat.*
- *arome pentru restabilirea sau întărirea aromei produsului, de exemplu aroma de lămâie întărită, aroma de cafea multiplicată, aroma de fructe fortifiate.*
- *arome pentru modificarea sau completarea unei arome proprii: sunt cele mai multe aromatizante, de exemplu aromatizante pentru înghețată, condimente.*

- **După puterea de aromatizare se disting:**

- *arome cu putere mare de aromatizare, care se utilizează în raport de 1:2000 şi peste, față de produs, de exemplu aromele pentru bomboane, arome pentru băuturi nealcoolice, reprezentând forme concentrate precum uleiurile volatile sau oleorezine.*
- *arome cu putere medie de aromatizare se folosesc în raport de 1:25-1:2000, în produsul finit, de exemplu arome pentru lichioruri, condimente.*
- *arome cu putere mica de aromatizare, care se utilizează în raport sub 1:25 față de produsul finit, de exemplu unele produse aromatice naturale, produse pe suport*.

- **După proveniențe se disting:**

- *arome naturale conținute ca atare în produse sau izolate prin metode fizice din produse naturale cum ar fi arome bazate pe tincturi, uleiuri volatile, extracte din fructe, ierburi, rădăcini, condimente.*
- *arome de prelucrare formate din materii prime naturale sau identic naturale (aminoacizi, zaharide) sau obținute prin hidroliza celor naturale prin procedee de transformare chimica tradiționale: fierbere, prăjire, coacere, uscare.*
- *arome sintetice obținute din materii prime de sinteză, de obicei conțin şi componente ce nu s-au identificat în arome naturale.*
- *arome identic naturale care sunt fabricate din materii prime sintetice sau izolate din materii prime naturale, având compoziția asemănătoare cu a produsului natural. Gradul de asemănare poate fi mai mare sau mai mic, în orice caz aroma nu trebuie să conțină componente majore fără corespondent natural.[1]*

- **După modul de obținere se disting:**

- arome obținute prin procedee fizice (distilare, extracție), cum ar fi aromele care se bazează pe uleiuri volatile, diferite extracte.
- arome obținute prin procedee fizice şi chimice: aromele izolate după fermentație.
- arome artificiale obținute din produse de sinteză.

- **După origine se disting:**
  - *arome de proveniență animală: aroma de lapte, unt, miere.*
  - *arome de proveniență vegetală: condimente, arome de fructe.*
  - *arome de proveniență minerală: sarea.*
  - *arome de proveniență sintetică: arome identic naturale.*

- **După gradul de prelucrare a produsului aromatizat:**
  - *arome primare care se găsesc liber în diferite produse: aroma fructelor.*
  - *arome secundare care se formează prin procese enzimatice şi chimice în diverse produse: aroma de vanilie, ceai, cacao.*

- **După tipul produsului aromatizat, se disting:**
  - *arome de băuturi alcoolice: arome de coniac, rom, lichioruri, vermuturi.*
  - *arome de băuturi nealcoolice: arome de citrice pentru băuturi răcoritoare.*
  - *aromele produselor de larg consum: pâine, lactate, carne, produse pe baza de cartofi.*
  - *aromele altor produse precum: dulciuri, tutun, guma de mestecat*

1.8. Degradarea aromei produselor alimentare şi măsuri de prevenire

Degradarea termică. Aroma produselor alimentare se caracterizează printr-o mare sensibilitate la încălzire. Astfel, la căpşunile sterilizate se observă o reducere importantă a componenților de aromă, în special a acelora cu punct de fierbere redus. În cazul sucului de mere se constată modificări ale componentelor de aromă în funcție de intensitatea tratamentului termic. Prin încălzire la 91-92˚C, timp de 1 minut, transformările sunt reduse, în timp ce la pasteurizare, la 75˚C, timp de 5 minute, apar modificări importante ca urmare a schimbării profilului de aromă.

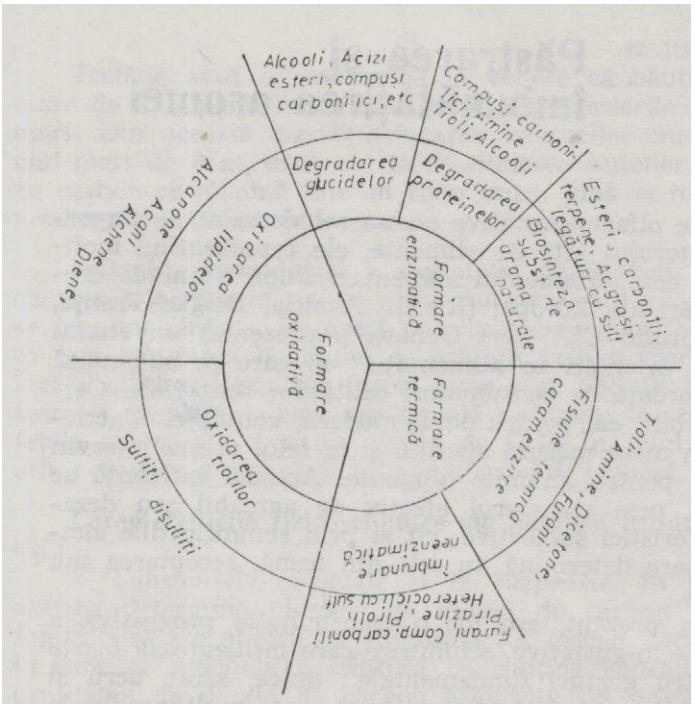


Fig. Transformări de aromă suferite de principalele produse alimentare la prelucrare şi păstrare(după Rothe)

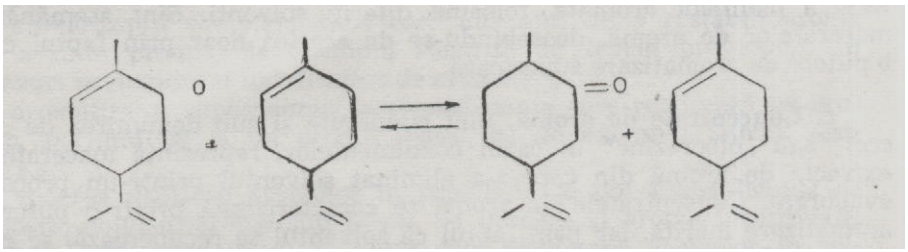
Alterarea aromei conservelor sterilizate este cauzată în mare măsură de formarea acidului pirolidoncarboxilic. Acumularea lui este pusă în evidenţă de apariţia unui gust amar, metalic, medicinal, fenolic sau de ars. Concentraţia necesară pentru apariţia gustului neplăcut este funcţie de produs. Pentru porumbul dulce şi sucul de tomate este suficientă o concentraţie de 0,05%, pentru alte produse este necesară o concentraţie mai mare. Procesul de formare este funcţie de conţinutul de glutamină şi acid glutamic din produs, de regimul termic şi pH. Pentru produsele acide, denaturarea aromei poate să fie cauzată şi de acumularea hidroximetil furfurolului, ca urmare a degradării termice a glucidelor. O concentraţie mai mare de 20 mg HMF/1, provoacă apariţia unui *gust de fiert.*

Ca urmare, metoda cea mai eficientă de păstrarea aromei este tratarea la temperatură ridicată timp scurt.

Degradarea oxidativă. Oxigenul poate provoca degradarea substanţelor aromate şi ca urmare alterarea aromei caracteristice, eventual apariţia unui gust străin. Gradul mare de nesaturare a componenţilor aromatici determină o mare labilitate la oxidare, procesul decurgând după mecanismul reacţiilor în lanţ. Se apreciază că perioada de inducţie a proceselor de autooxidare a aromelor este numai 24-48 ore. În sucurile de fructe, perioada de inducţie este şi mai scurtă datorită existenţei unor substanţe care catalizează procesele de oxidare. Prezenţa ionilor metalelor grele, în special cuprul, micşorează perioada de inducţie la 2 ore şi măreşte viteza de desfăşurare a reacţiilor de oxidare.

Analiza cromatografică a produşilor de oxidare a limonenului a permis identificarea următorilor compuşi de oxidare: citronelol, linalol, d-carvona şi *trans*-carveol.

În timpul depozitării uleiului volatil de lămâie, se formează carvona care este considerată substanţa caracteristică de oxidare a terpenelor şi care este responsabilă de denaturarea gustului şi aromei, procesul de formare având loc după următoarea reacţie:



Procesul este accelerat de prezenţa luminii, de metalele grele şi de ridicarea temperaturii; depăşirea temperaturii de 20˚C, favorizează degradarea rapidă a aromei. Ca urmare se recomandă păstrarea aromelor la temperaturi de 2-4˚C, evitând acţiunea luminii şi contaminarea cu metale grele.

Denaturarea aromei este rezultatul oxidării grăsimilor cu formare de compuşi volatili care dau o senzaţie neplăcută de miros. Procesele de oxidare pot fi de natură enzimatică şi neenzimatică, în ambele cazuri substratul reacţiilor fiind acizii oleic, linoleic şi linolenic, asociaţi cu fosfolipidele, cu formarea a multor aldehide şi cetone saturate şi nesaturate. Majoritatea compuşilor carbonilici care se formează pot fi grupaţi în 8 categorii: alcani, alc-2-enoli, alc-2-4-dienoli, alc-1-en-3one, dicarbonili, β-dicarbonili, alc-2-one şi diverse.

Procesele sunt accelerate de radiaţii, metale grele şi temperatură şi ca urmare se impune luarea de măsuri adecvate pentru a preveni procesele de oxidare. Metoda cea mai eficace este utilizarea antioxidanţilor, care întrerup desfăşurarea reacţiilor în lanţ. (Procedee de îmbunătăţire a calităţii şi stabilităţii produselor alimentare, pag 391-393)

AROMATIZANŢII ŞI CLASIFICAREA LOR

În prezent există tendinţa de a se consuma produse alimentare cu aroma mai intensă, ceea ce implica:

- o mai buna orientare în selectarea materiilor prime;
- o optimizare a procesului tehnologic şi a depozitarii în vederea diminuării pierderilor de aroma prin volatilizarea, distrugerea sau modificarea aromei ca urmare a interacţiunilor fizice dintre substanţele de gust, miros şi purtătorii (componentele produsului) sau datorita interacţiunilor chimice între substanţele de aroma şi influenţei factorilor de mediu (temperatura, oxigen, lumina) care determină profilul, intensitatea, stabilitatea aromei (Tilgner 1982)

O cale eficace de intensificare a aromei produselor alimentare este cea a adaosului de aromatizanţi, mai ales la produsele simulate unde nu exista precursori de aroma specifici.[2]

Folosirea aromatizanţilor este oportună şi în cazul produselor alimentare la care din motive de nutriţie s-a diminuat conţinutul de lipide şi zaharuri.

Aromatizanţii se folosesc nu numai pentru intensificarea aromei specifice produsului, dar şi pentru a imprima o anumită aromă (dominantă) aşa cum este cazul băuturilor răcoritoare carbonatate pentru a modifica aroma specifică unui produs alimentar (de exemplu folosirea malţului prăjit pentru a modifica aroma unor făinuri cerealiere sau leguminoase) şi chiar de a o masca.

Obţinerea şi folosirea aromatizanţilor implica de asemenea luarea în considerare a următoarelor probleme (Jambert 1980):

- *aprovizionarea cu materii prime (se pune problema costurilor materiilor prime din import în contextul actual politic, social, economic);*
- *compoziţia chimică a materiilor prime;*
- *utilizarea (trebuie să se ţină seama de nevoile producătorilor de produse alimentare);*
- *legislaţia (aromatizantul trebuie să se încadreze în cerinţele legislaţiei);*
- *nota aromatică (trebuie ca aromatizantul să corespundă gustului consumatorului);*
- *caracteristicile tehnice (componentele aromatizantului nu trebuie să intre în reacţie cu suportul alimentar sau cu ambalajul; nu trebuie ca aromatizantul să fie modificat în procesul tehnologic de obţinere a produsului alimentar);*
- *păstrarea calitaţii aromatizantului livrat;*
- *costul aromatizantului trebuie să fie cât mai scăzut.*

Definitie

Cea mai bună definiţie a aromatizantului ni se pare cea data de Iofi (1973) ” ***Aromatizantul este acel produs (preparat) care participă la elaborarea unui aliment pentru a conferii o anumită aromă sau pentru a modifica aroma preexistentă.”***

Clasificarea aromatizantilor

Pe baza acestei definiţii se pot distinge trei mari familii de aromatizanţi:

- *aromatizanţi care conferă o aroma unui produs care nu posedă o aromă proprie iniţială sau posedă numai componente responsabile de gust (aromatizanţi constitutivi), aşa este cazul aromatizanţilor pentru analogii de carne.*
- *aromatizanţi adaugaţi pentru a restabili aroma iniţială a produsului alimentar (Aromatizanţii complementari), cazul aromatizanţilor încorporaţi în sucuri de fructe care au pierdut din aroma proprie în cursul obţinerii lor;*
- *aromatizanţi adaugaţi pentru a modifica aroma de baza în scopul de a obţine un produs nou (Aromatizanţii suplimentari).*

După Tilger (1982) Aromatizanţii se clasifică în :

- *aromatizanţi care se obţin exclusiv prin procedee fizice din materii prime animale sau vegetale;*
- *aromatizanţi care se obţin din materii prime vegetale sau animale pe cale chimică (care conţin substanţe identice cu cele din produsele naturale) sau pe cale sintetică (care conţin substanţe identice cu cele prezentate în produsele naturale);*
- *aromatizanţi artificiali, respectiv substanţe care nu se găsesc în produsele naturale*.

Tinand seama de clasificările făcute în unele lucrări de specialitate (Hall 1968, Barm 1982) consideram mai logică clasificarea:

- *-aromatizanţi naturali;*
- *-aromatizanţi sintetici;*
- *-aromatizanţi de prelucrare termica* (de prelucrare tehnologică)..

II.1. Aromatizanti naturali

Aromatizanții naturali sunt obținuți din materii prime naturale prin procedee care nu afectează natura substanței de aromă sau a precursorilor de aromă existenți în materialul de strat.

Din clasa aromelor naturale fac parte:

2.1 AROMATIZANȚI NATURALI

Aromatizanții naturali sunt obținuți din materii prime naturale prin procedee care nu afectează natura substanțelor de aromă sau a precursorilor de aromă existenți în materialul de start.

Produsele de condimentare - ca maionezele, sosul tartar, ketchup-ul, muştar, oțetul care contribuie prin miros cu 5-25% la aroma totală, fiind utilizați în proporție de 1-60g/kg.

Condimentele propriu-zise şi plantele aromatizante (condimentare) - sunt utilizate în produsele alimentare în cantități de 0,3-3%. Condimentele sunt plante sau părți de plante aromate sau picante utilizate pentru aromatizarea alimentelor sau pentru a le conferi gust aromat şi picant. Acestea trebuie investigate si din punct de vedere microbiologic, datorită aportului de germeni proprii care influențează calitatea produselor finite. Condimentele sunt substanțe fără valoare nutritivă care adăugate în cantități mici conferă alimentelor gust şi miros plăcut, producând o excitație a secreției gastrice şi intestinale.

Condimentele trebuie folosite numai pentru a da gust şi miros alimentelor şi nu pentru a masca unele defecte. Ele nu au acțiune conservantă şi datorită microflorei sporogene bogate, în condiții favorabile de dezvoltare pot provoca alterarea alimentelor.

Principiile active ale condimentelor sunt substanțe chimice foarte variate: uleiuri eterice, aldehide, cetone, alcooli superiori, glucoză, etc.

Produsele din această categorie au o putere aromatizantă relativ redusă contribuind prin miros cu 29-66% din aroma totală. Avantajele folosirii condimentelor şi plantelor aromatizante sunt următoarele: nu necesită o prelucrare avansată, fiind necesară o simplă măcinare dacă produsele sunt în stare uscată; conțin material celulozic; sunt substanțe cu acțiune antioxidantă şi bacteriostatică; se folosesc şi celelalte principii de gust şi miros existente, în afară de uleiurile eterice. Dezavantajele folosirii condimentelor sunt următoarele: nu pot fi distribuite uniform în masa produsului, chiar dacă sunt mărunțite fin; aroma produsului nu este percepută cu aceeaşi intensitate în masa produsului, deoarece difuzia componentelor de gust şi miros este lentă; pot imprima o culoare particulară produsului aromatizat; dacă se păstrează în stare măcinată o perioadă îndelungată îşi pierd din aromă.
Condimentele şi plantele aromatizante se folosesc singulare sau în amestec, în industria cărnii, peştelui, conservelor vegetale, în panificație şi patiserie, la unele tipuri de produse lactate şi în special la brânzeturi.

După părțile plantelor de la care provin, condimentele şi plantele condimentare pot să se prezinte sub formă de frunze, muguri florali, fructe, semințe, bulbi, rizomi, coajă, rădăcini. După caracterul

predominant al substanţelor de aromatizare, condimentele şi plantele aromatizante pot fi clasificate în (Clar 1970):

- ***arzătoare şi pungente: piper, boia, ardei iute, ghimber, hrean***
- ***aromate: cinamon, nucşoară, cuişoare, foi de dafin***
- ***pungente: usturoi, ceapă, praz***
- ***erbacee: busuioc, maioran, rosmarin, tarhon, cimbru, anason***
- ***produse care dau culoarea: boia de ardei dulce, şofran***

Anethum graveolens **(mărarul).** Se foloseşte ca plantă întreagă în tot timpul dezvoltării sale. Conține până la 5% ulei esențial, acesta fiind concentrat cu timpul în semințe. Uleiul esențial este format din carvona, feleandren, limonen, apiol şi hidrocarburi terpenice.

Artemisia draculanculus **(tarhonul).** Este o plantă perenă cu stoloni şi cu rădăcină puternică, ramificată. Conține 0,3% ulei esențial.

Majorana hortensis **(maghiran).** Este o plantă perenă care este cultivată în România ca plantă anuală. Drept condiment se folosesc părțile aeriene care în stare uscată conțin 1% ulei esențial.

Laurus nobilis **(dafinul**). Este un arbore veşnic verde de la care se recoltează frunzele care au compoziția (după uscare): apa 10%, ulei esențial 2-4%, substanțe azotoase 2-3%, substanțe grase 5%, celuloza 30%, cenuşa 4% şi o însemnată cantitate de tanin.

Levisticum officinale **(leuşteanul**). Plantă perenă cu rizom gros ,
ramificat. În scop condimentar sunt utilizate părțile aeriene (frunzele) care conțin 0,1% ulei esențial, când sunt uscate.

2. 2 EXTRACTE

În funcție de materia primă, extractele pot fi obținute cu o soluție alcoolică sau cu ajutorul apei cu sau fără adaos de alte substanțe (zahar, sare).

Extracte din fructe. Pentru obținerea extractelor se utilizează diverse fructe (capsune, mure, zmeura, pere). Extractia se face cu un amestec de alcool etilic-apă. Extractele din fructe au o cantitate mică de substanțe aromatizante. Concentrarea lor este îngreunată de prezența pectinei. Durata lor de păstrare este redusă dacă nu sunt transformate în pudre prin uscare.

Exracte din carne. Acestea sunt extracte apoase din carne, mai mult sau mai puțin concentrate, libere de substanțele proteice coagulabile şi de grăsimi. Ele conțin deci toate principiile solubile în apa din carne, necoagulabile. Pentru obținerea extractelor, carnea tocată (liberă de grasimi) se extrage cu apă la 90 C în difuzoare. Extractul de carne poate fi considerat în principal un potențiator de aroma, datorită conținutului mare în precursori existenți în extract, şi în măsură mai mică ca o aromă de prelucrare.

Extracte din subproduse. O sursă importantă o reprezintă oasele de bovine, ovine, porcine, fără valoare. În acest caz oasele sunt spălate, mărunțite şi autoclavate timp de 60 min, la 120…125 C, împreună cu apa (raport oase/apa=1:0,7).

Extracte din peste si moluşte. Exractele din peste şi moluşte pot fi socotite ca aromatizanți, în compoziția lor intrând un complex de aminoacizi, peptone, nucleotide, acizi organici şi alte categorii de substanțe, care intervin mai mult în determinarea gustului. Extractele se pot obține prin trei metode: hidroliză acidă, prin fermentare şi prin extracție cu apă la presiune atmosferică sau sub presiune.

Extracte din drojdie. Aceste extracte pot fi considerate ca potențiator de aromă dar şi ca produs de aromatizare. Extractul de drojdie reprezintă sucul celular concentrat, provenit de la drojdii proaspete sau uscate. Pentru obținerea extractelor se folosesc doua procedee: autoliza şi plasmoliza.

2.3 CONCENTRATE DE AROMA.

Cunoscute şi sub denumirea de concret, concentratele de aromă sunt obţinute din diferite plante aromatizante şi din condimente cu ajutorul solvenţilor organici.

Oleorezinele. Sunt produse cu consistenţa vâscoasă, puternic colorate, care se obţin din condimentele şi plante aromatizante uscate şi măcinate, prin percolare cu un solvent organic, care de obicei este o hidrocarbura clorurată.

Concentratele de hamei (extractele) se obţin prin tratarea hameiului uscat şi măcinat cu solventi organici specifici (clorură de metilen, tricloretilena, metanol, hexan).[10]

2.4 ULEIURILE ESENTIALE.

Obţinerea lor poate avea loc prin mai multe metode:

-prin presare, metoda care se utilizează la obţinerea uleiurilor esentiale din portocale, lămâi, mandarine, grepfrut;

-prin antrenare cu vapori de apă ,în care caz uleiurile sunt separate din distilat datorită faptului că reprezintă o fază nemişcibilă cu apa;

-prin extracţie cu un solvent organic (acetonă, alcool etilic de 90, tricloretilenă, benzen, hexan, clorură de metil, tetraclorură de carbon, izobutan lichefiat, CO2 lichefiat).[8]

2.5 HIDROLIZATE PROTEICE OBTINUTE PE CALE ENZIMATICA

Pot fi utilizate:

-proteaze din microorganisme: Aspergillius, Saccharomyces, Lactobacillus. Aceste microorganisme se însămânţează direct pe substratul proteic. Tehnica este folosită pentru obţinerea de sosuri şi produse fermentate pe baza de soia, orez;

-proteaze brute şi purificate, de origine animală (pepsina), vegetală (papaina) şi cel mai frecvent proteaze fungice şi bacteriene;

-proteaze care pot proveni chiar din substratul proteic ce este alcătuit din microorganisme viabile, în special drojdia de bere, drojdia de panificaţie, drojdia de vin, din genurile Saccaharomyces şi Torula. Produsele obţinute în acest caz sunt denumite autolizate.

2.6 AROME DE FERMENTARE.

Aromatizant cu aromă de unt. Acest aromatizant se utilizează pentru aromatizarea margarinei, grăsimilor destinate panificaţiei, făinurilor instant, îngheţatei;

Aromatizant cu aromă de brânză cu pastă albastră. Acest aromatizant se obţine prin inocularea unui lapte degresat concentrat cu 21% substanţă uscată, pasteurizat şi răcit la 25 C , cu spori de Penicillium roqueforti.

Aromatizant cu aromă de brânză Cheddar. Pentru obţinerea acestui aromatizant se inoculează un mediu de cultură conţinând grăsime de unt, cazeină şi lactoză cu bacterii lactice.

Aromatizant cu aromă de pâine. Se obţine prin inocularea zerului deproteinizat cu bacterii lactice cum ar fi Str. lactis, Lactobacillus thermophillus, Lactobacillus casei, Lactobacillus helveticus, Lactobacillus leichmanii, Str. citrovorum, Str. cremoris.

Aromatizant cu aromă de fructe. Prin cultivarea drojdiei Oospora suaneolens pe diferite terciuri de fructe se obţine un aromatizant cu aromă intensă de fructe.

Aromatizant cu aromă de ciuperci. Acest aromatizant poate fi obţinut prin cultivarea bazidiomicetelor în medii lichide.

2.7 AROMATIZANTI SINTETICI

Aromatizanţii sintetici pot fi singulari sau în amestecuri în care predomină o anumită substanţă de miros. Aromatizanţii sintetici singulari pot fi clasificaţi la rândul lor în trei categorii:

-aromatizanţi care conferă produsului o aromă mai mult datorită mirosului;

-aromatizanţi care în afară de miros produc şi senzaţia de căldură, răceală sau pungenţă în cavitatea bucală;

-aromatizanţi care contribuie la gustul de sărat, dulce, astringent, fără a avea gust şi miros.[6]

Principalele substanţe de aromatizare sintetice sunt descrise în continuare:

Acetatul de geranil (3,5 dimetil-2 trans, 6-octadienil-acetatul). Acetatul de geranil se găseşte în natură în numeroase uleiuri esenţiale şi anume în cel de *Daucus carota-L*, *Eucalyptus macarthurii Deane* . Sintetic se obţine din geraniol, anhidridă acetică şi acetat de sodiu.

Anetolul (trans-p-propenilanisolul; 1-metoxi-4-propenil-benzil). Se găseşte în compoziţia uleiului esenţial de anis şi fenicul. Sintetic se obţine din anisol şi aldehidă acetică.

Aldehida benzoica. Cunoscută şi sub denumirea de benzaldehidă, în natură intra în compoziţia amigdalinei (glucozid) care se găseşte în sâmburii de caise, piersici precum şi în uleiul esenţial din migdalele amare. Pe cale sintetică benzaldehida se obţine din:

-clorura de benziliden prin hidroliză:

-toluen prin oxidare, în faza de vapori, cu aer în prezenţă de oxizi de molibden, vanadiu, zinc sau crom.

Acetatul de benzil (benzilacetatul). Se găseşte în natură ca un component al numeroase uleiuri esenţiale din flori. Pe cale sintetică se obţine prin fierberea alcoolului benzilic cu anhidrida acetică în prezenţa acetatului de sodiu anhidru.

Acetatul de etil ($C_4H_2O_2$; $CH_3COOC_2H_5$). Industrial se obţine din aldehidă în prezentă de alcolat de aluminiu drept catalizator:

2 CH3-CHO—CH3-COO-CH2-CH3

Se mai obţine din acid acetic şi alcool etilic în prezentă de H2SO4.

Acetatul de linalil(C12H20O2). Se găseşte în numeroase uleiuri esenţiale. Se poate obţine şi pe cale sintetică prin esterificarea linalolui cu anhidrida acetică, în prezenţă de acetat de sodiu anhidru şi H2SO4.

Aldehida cinamică sau cinamalul (C9H8O). Este constituentul a numeroase uleiuri esentiale de unde se extrage prin distilare în curent de vapori (în special din uleiul esenţial de scorţişoară). Sintetic se obţine prin condensarea benzaldehidei cu acetaldehidă în prezenţă de NAOH diluat sau prin reducerea clorurii de acid cinamic.

Aldehida octilica sau caprilica (C8H16O). Se găseşte în uleiul esenţial de citronela, lemon grass, trandafir. Sintetic se obţine din alcool octilic prin dehidrogenare în prezenţă de cromit de Zn la 400C sau din acid caprilic şi acid formic prin încălzire la 300C în prezenţă de TiO2.

Butiratul de etil (C6H12O2). Se obţine prin esterificarea acidului butiric cu alcool etilic în prezenţă de H2SO4 concentrat şi purificare succesivă prin distilare.

Cinamatul de etil (Etil-3-fenilpropenoatul). Se obţine prin adăugarea lentă a aldehidei benzoice în acetat de sodiu în prezenţă de acetat de etil în exces. Se mai poate obţine şi prin încălzirea acidului cinamic şi a alcoolului etilic în prezenţă de H2SO4.

Diacetilul (C4H6O2). Se găseşte alături de acetaldehidă şi acetoină în produsele lactate fermentate, contribuind la aroma acestora.

Etil fenil acetatul (C10H12O2). Se obţine prin esterificarea acidului fenilacetic foarte pur în alcool etilic absolut, în care se trece un curent de HCl gazos, urmat de neutralizare şi rectificare.

Etilvanilina (3-etixi-4-hidroxibenzaldehida). Se obţine din eterul monoetilic al pirocatechinei, prin metoda Reimer-Tiemann, sau prin etilarea aldehidei pirocatichinice.

Fenil-etil-formiatul ($C_9H_{10}O_2$). Se obţine din alcool feniletilic şi acid formic, în prezenţă de cantităţi mici de H_2SO_4 drept catalizator.

Izovanaleriatil de geranil ($C_{15}H_{26}O_2$). Sintetic se obţine prin contactul valeriatului de sodiu cu geraniol şi H_2SO_4 concentrat, timp de 24 de h.

Linalolul (3,7 Dimetil-1,6-octadien-3-ol). Linalolul se obţine prin distilarea repetată a uleiului esenţial de linaloe, coriandru sau pe cale sintetică plecând de la acetonă, Na şi acetilenă.

Salicilatul de etil ($C_9H_{10}O_3$). Se obţine pe cale sintetică prin fierberea timp de 7 h, în recipiente prevăzute cu condensator de reflux, a unui amestec de salicilat de sodiu, alcool de 95-96 şi H_2SO_4 concentrat.

Vanilina (4 hidroxi-3-metoxibenzaldehida). Se obţine din vanilie, benzină de Siam şi sintetic din eugenol sau guaiacol.

2.8 AROMATIZANŢI DE PRELUCRARE TERMICĂ

Aromatizanţii de prelucrare termică sunt produse care se formează sub influenţa tratamentului termic în prezenta sau absenţa zaharurilor reducătoare.

Aromatizanţii de prelucrare termică pot fi:

-Cu aromă de pâine, care la rândul lor pot fi:

-produşi ai reacţiei dintre prolina şi dihidroxiacetona;

-produşi ai reacţiei dintre prolina şi sorbitol

-Cu aromă de carne, care pot fi:

-produşi ai reacţiei dintre cisteina-tiamina, ribonucleotid-glutamat monosodic, mercaptani-alte ingrediente, taurina-tiamina-alte ingrediente, taurina-hidrolizat proteic plus zaharuri reducătoare şi glutamat monosodic.[5]

PROCEDEE DE OBTINERE A AROMATIZANTILOR NATURALI

Majoritatea procedeelor de obţinere a aromatizanţilor aplicate industrial se bazează pe doua dintre proprietăţile fizice ale acestora şi anume: proprietatea de a fi antrenabili cu vapori de apă şi solubilitatea lor în anumiţi solvenţi (hidrocarburi, alcooli, compuşi organici halogenaţi, grăsimi, bioxid de carbon.)

Principalele procedee aplicate practic sunt următoarele:

1. Antrenarea cu vapori de apă;
2. Extracţia cu grăsimi animale;
3. Extracţia cu solvenţi organici;
4. Extracţia cu gaze lichefiate;
5. Extracţia prin presare;
6. Adsorbţia pe un material adsorbant;
7. Procedee specifice de obţinere a aromelor din sucuri de fructe.

3.1 ANTRENAREA CU VAPORI

Fenomenul fizic care are loc este bazat pe legea aditivităţii presiunilor de vapori ale componentelor unui amestec, conform căreia amestecul fierbe la temperatura la care suma presiunilor parţiale ale componentelor ajunge să fie egală cu presiunea atmosferică. Toate componentele unui ulei aromatizant volatil au puncte de fierbere superioare celui al apei, dar au o volatilitate ridicată la temperaturi inferioare temperaturii de fierbere, fapt care face ca ele sa fie antrenate foarte uşor de vaporii de apă la temperatura de fierbere a acesteia.

Din punct de vedere fizic, antrenarea uleiului este precedată de difuzia lui din celulele vegetale ce îl conțin. Acest proces durează mai mult sau mai puțin, în funcție de natura materiei prime, influențând în final timpul necesar antrenării. Mai uşor difuzează din plantele verzi decât din cele uscate, sau din flori decât din rădăcini, semințe sau lemn. În scopul uşurării acestui proces, materiile prime sunt în primul rând tocate, zdrobite sau măcinate.

Plantele aromatice sunt supuse prelucrării în stare proaspătă , uscarea ducând la o pierdere parțială a uleiului volatil prin evaporare. În plus, au loc procese fermentative care influențează negativ calitatea uleiului.

Sunt materii prime vegetale, cum ar fi semințele, unele fructe, rădăcinile, care au un conținut scăzut de apă, care se pot conserva un timp îndelungat înainte de prelucrare, fără ca uleiul volatil să sufere modificări cantitative şi calitative.

Antrenarea cu vapori se practică în patru variante diferite:

a) antrenarea la foc direct;
b) antrenarea în curent de vapori;
c) antrenarea cu abur sub presiune;
d) antrenarea la presiune redusă.

3.1.1 Antrenarea la foc direct. Materialul vegetal se introduce în cazan şi se acoperă cu apă. Se montează capacul şi se începe încălzirea. Vaporii de apa rezultați prin fierberea apei inițial introdusă în cazan antrenează vaporii de ulei volatil, parcurg gatul de lebădă şi sunt condensați în serpentina de către apa rece care circulă în exterior. Condensul se acumulează în vasul florentin. Uleiul volatil, de obicei mai uşor decât apa se separă în stratul superior, de unde se colectează printr-un tub lateral. În vas este menținut permanent un nivel constant de lichid, excesul de apă condensată fiind evacuat pe la baza vasului printr-un tub lateral, curbat la nivelul tubului de golire a uleiului volatil. În timpul antrenării, tubul de golire a uleiului este închis. În cazul în care uleiul este mai greu decât apa, se închide tubul curbat, iar apa de condensare se elimină continuu prin tubul de la partea superioară a vasului.

De obicei, apa rezultată din condensare, conținând cantități mai mari sau mai mici de ulei dizolvat, se adaugă la o noua şarjă în cazan. Această practică se numeşte *cohobatie*.

3.1.2 Antrenarea în curent de vapori. Acest procedeu se deosebeşte de cel tradițional în primul rând prin faptul ca agentul termic este aburul generat într-o instalație anexă. În felul acesta, încălzirea antrenorului este uniformă, degradarea uleiului volatil prin contactul plantei cu pereții supraîncălziți este eliminată, iar debitul de vapori poate fi dirijat.

Antrenarea în curent de vapori se poate efectua în doua moduri diferite, cu abur direct sau cu abur indirect. Ambele moduri sunt folosite, existând unele performante pentru cel cu încălzire indirectă, în care caz, deşi timpul de antrenare este ceva mai mare, se realizează o încălzire treptată a materialului vegetal şi deci o menajare a uleiului vegetal.

3.1.3 Antrenarea cu abur sub presiune. Acest procedeu este o variantă a antrenării cu abur direct, cu deosebirea că aburul este introdus în antrenor la o presiune mai mare decât presiunea atmosferică. De obicei nu depaşeşte presiunea de 2,5 atm.

Deşi acest procedeu prezintă unele avantaje, cum ar fi scurtarea timpului de antrenare, extracția totală a uleiului volatil conținut în materia primă vegetală, chiar şi a unor componenți mai greu antrenabili şi economie de energie, aplicarea lui este limitată numai la anumite tipuri de uleiuri, foarte stabile termic, care suportă acțiunea severă a aburului sub presiune.

3.1.4 Antrenarea la presiune redusă. Acest procedeu are numeroase avantaje:

-economie de energie;
-antrenarea este condusă fără contact cu aerul;
-puritate mai mare a uleiului volatil;
-distilare integrală a unor componenți a uleiului volatil.

Prezenăa apei, a aerului, a temperaturii influențează mai mult sau mai puțin calitatea acestora prin procese de hidrodifuziune, hidroliză, oxidare, polimerizare, descompunere. Hidroliza afectează în primul rând acele uleiuri volatile bogate în esteri care, în prezența apei şi a temperaturii, se scindează în acizi şi alcooli. Procesele de oxidare, polimerizare şi descompunere sunt favorizate de prezența aerului

şi a temperaturii ridicate a aburului. În general, sunt expuse acestor modificări hidrocarburile nesaturate monoterpenice.[9]

3.2 EXTRACȚIA CU GRĂSIMI ANIMALE

Utilizarea grăsimilor ca mediu de extracție a substanțelor odorante din flori este o tehnică folosită exclusiv în parfumerie, bazată pe proprietatea uleiurilor volatile de a fi solubile în grasimi şi pe afinitatea pe care o au grăsimile față de mirosuri. Procedeul se aplică în doua variante:

-Enfleurage, sau adsorbție la rece;

-Macerație, sau extracție la cald.

3.2.1 ENFLEURAGE. Se folosesc semințe decorticate aşezate în straturi alternative cu florile. Florile se țin în contact cu semințele 10-12 ore, după care se separă şi se înlocuiesc cu altele proaspete. Operațiunea se repetă de circa 15 ori, până la saturarea uleiului conținut în semințe cu principii odorante. Se aplică în Franța începând cu secolul XIX-lea. Procedeul este extrem de laborios. Extracția se face cu ajutorul unui amestec format din untură de porc şi seu de bovine, în anumite proporții, purificat anterior numit „pomadă".

3.2.2 MACERAREA. M acerarea constă în imersarea materialului vegetal în grăsimi sau uleiuri încălzite în jur de 50-60 C. Amestecul de grăsimi folosit de obicei este alcătuit din 40-50% untură de porc şi 50-60% seu de bovine. Materialul vegetal este ținut în grăsimi 1-2 ore, după care este îndepărtat şi înlocuit cu o cantitate proaspătă.

Macerarea se poate face şi în ulei de vaselină. Recuperarea odorantelor din pomada de macerare, se face prin extracție cu alcool. Parfumurile obținute prin macerare sunt mai bogate şi mai armonioase decât cele obținute prin extracție cu solvenți volatili.[9]

3.3 EXTRACȚIA CU SOLVENȚI ORGANICI

Extracția cu solvenți se aplică în special pentru obținerea acelor odorante naturale care sunt uşor alterabile sub influența temperaturii şi care deci nu pot fi obținute prin procedee bazate pe antrenare cu vapori.

Operațiunea constă în epuizarea materiei prime vegetale cu un solvent şi apoi izolarea principiilor odorante sau aromatizante prin evaporarea solventului prin distilare.

Din punct de vedere al materiei prime supuse extracției cu solvenți, se disting trei categorii de extracte:

-materii prime vegetale proaspete;

-materii prime vegetale deshidratate;

-concretele, rezinoidele, pomadele de enfleurage sau macerație

3.3.1 OBȚINEREA CONCRETELOR. În acest caz, sunt supuse extracției materii prime vegetale în stare proaspătă, ale căror principii odorante sau aromatice suferă modificări în cursul operațiunii de deshidratare.ca urmare a unor procese enzimatice sau oxidative sau pierd parțial sau total aceste principii prin evaporare.

Eterul de petrol, benzenul şi toluenul sunt practic singurii solvenți utilizați pentru extracția vegetalelor proaspete. Aceşti solvenți extrag, pe lângă substanțele odorante, şi alte categorii de substanțe, prezente în materialul vegetal, cum ar fi parafine, steroli, acizi graşi, ceruri, carotenoide, grăsimi şi unii alcaloizi. Benzenul şi toluenul extrag şi clorofila, motiv pentru care întotdeauna aceste extracte sunt mai colorate decât cele obținute cu eter de petrol.

3.3.2 OBȚINEREA REZINOIDELOR. Rezinoidele sau oleorezinele se obțin din materii prime vegetale sau animale fără apă, sau cu un conținut redus de apă, la nivelul umidității atmosferice. Sunt incluse în această categorie rădăcinile, rizomii, lemnul, frunzele uscate, fructele, semințele, licheenii, răşinile, balsamurile, gumirezinele.

Extracția se efectuează la rece sau la cald. În afară solvenților utilizați pentru obținerea concretelor, se pot folosi şi solvenți mişcibili cu apă, cum ar fi alcoolul etilic şi acetonă. Pentru a realiza o bună extracție este necesară agitarea şi încălzirea în timpul extracției.

3.3.3 OBȚINEREA ABSOLUTELOR, CONCRETELOR DE POMADĂ ŞI A TINCTURILOR. Solvenții hidrocarbonați extrag din materialul vegetal şi alte substanțe decât compuşii odoranți sau aromatici. În cea mai mare parte ele sunt grăsimi, parafine, ceruri şi răşini. Cea mai mare parte a acestor compuşi ce însoțesc substanțele odorante şi aromatice în concrete, pomade şi rezinoide, sunt insolubile în alcool etilic.

În multe cazuri, se recurge la purificarea extractelor cu solvenți hidrocarbonați prin reextracție în alcool, separându-se astfel o parte ceroasă (concret rezidual), iar soluția alcoolică este concentrată prin distilare, obținându-se astfel parfumul sau aroma naturală, numite uleiuri absolute.

Extracția cu alcool se efectuează fie la cald (40-60 C), fie la temperatura ambiantă. Se extrag la cald, concretele sau rezinoidele dure, rezinoidele obținute prin extracție cu eter de petrol sau benzen.[5]

3.4 EXTRACȚIA CU GAZE LICHEFIATE

Gazele comprimate, în stare lichidă sau supercritică sunt potențiali solvenți pentru odorante şi arome din produse vegetale. Avantajele oferite de gazele lichefiate sunt următoarele:

-consum termic redus;

-posibilitatea excluderii contactului cu oxigenul;

-inexistența problemelor derivate din prezența reziduurilor de solvenți în extract;

-utilizarea unor gaze netoxice (CO2, freoni, azot, gaze inerte).

În industria aromatizanților, se preferă extracția cu dioxid de carbon, care, datorită nepolarității sale, face ca zaharurile şi sărurile minerale să nu fie extrase din sucurile de fructe. Ciclul de operații realizate într-un proces de extracție cu gaz lichefiat este constituit din 4 faze:

1.comprimarea gazului;

2. extracția propriu-zisă;

3. destinderea;

4. separarea extractului.

Ciclul se încheie cu recuperarea gazului solvent, care este din nou comprimat pentru utilizare într-un nou ciclu.

3.5 EXTRACȚIA PRIN PRESARE

Acest procedeu de obținere a uleiurilor volatile se aplică în puține cazuri, la acele plante sau părți din plante în care uleiul volatil se găseşte în cantitate mare, acumulat în glandele secretoare dispuse superficial. Industrial se aplică pentru obținerea uleiurilor volatile din fructe, citrice (lămâi, portocale, bergamot).

Procedeul constă în presarea mecanică, cu diferite dispozitive, a cojilor fructelor, după îndepărtarea sucului. Împreună cu uleiul volatil, sunt eliminate din coaja şi alte substanțe: mucilagii, pectine, proteine, coloranți liposolubili, apă. Uleiul volatil se separă prin decantare şi se filtrează. O altă cale este filtrarea centrifugală, aplicată asupra cojilor tocate, urmată de decantare şi filtrarea uleiului volatil.

3.6 ADSORBȚIA PE UN MATERIAL ADSORBANT

Aplicarea industrială a acestui procedeu, sub numele de adsorbție dinamică vizează în primul rând acele flori din care odorantele nu se pot obține decât prin enfleurage (iasomie, tuberoze) şi fără rezultate satisfăcătoare cum ar fi narcisele, zambilele, liliacul.

Adsorbția se face pe cărbune din lemn de mesteacăn, desorbția se realizează prin extracția cu eter de petrol a adsorbantului saturat într-o coloană.[4]

3.6 PROCEDEE SPECIFICE DE OBȚINERE A AROMELOR DIN SUCURI DE FRUCTE

Separarea unei arome din mediul sau natural este o problemă dificilă, căci aceasta trebuie izolată sau concentrată cu un minim de pierderi, de modificări de compoziție şi fără introducerea unor impurități.

Sucurile fructelor se caracterizează printr-un conținut ridicat de apă (până la 95%) plus zaharuri, proteine, lipide, săruri minerale, acizi organici, vitamine.

Prin natura lor, aceste arome parțial liposolubile, nu se pot obține prin metoda generală de extracție cu ajutorul grăsimilor sau solvenților, nici prin antrenare cu vapori de apă.

Tehnicile aplicate industrial pentru obținerea aromelor din sucuri de fructe (mere, pere, struguri, căpşuni, ananas, banane) se bazează în principiu pe concentrarea pe diferite căi a acestora, prin eliminarea celei mai mari părți din conținutul de apă şi pe extracția aromei din concentrat.

Separarea aromei din concentratul aromat se face prin extracție cu solvenți organici, gaze lichefiate, adsorbție şi desorbție de pe un suport adsorbant. În cazul extracției cu solvenți, se preferă saturarea concentratului cu clorură sau sulfat de Na şi utilizarea unei cantități minime de solvent.

1.11. Efecte toxice exercitate de aromatizanți

O atenție deosebită trebuie acordată diferitelor substanțe aromatizante sintetice care sunt utilizate în industria alimentară deoarece unii compuşi posedă o acțiune toxică asupra organismului animal, ca de exemplu cumarina. Metabolismul substanțelor sintetice introduse în organism poate decurge cu formarea unor compuşi noi, care interacționează între ei, rezultând substanțe de structură complexă. Este posibil ca aceşti compuşi să aibă o acțiune negativă asupra organismului şi ca urmare este de dorit ca aromele naturale să fie mai intens folosite, în detrimentul celor sintetice.

1.12. Legislație

Legislația în ceea ce priveşte utilizarea aromelor alimentare, diferă semnificativ de la o țară la alta. La nivelul Uniunii Europene este reglementată folosirea oricăror aditivi alimentari prin Directive ale Consiliului UE.

În SUA sunt elaborate liste de substanțe tip „GRAS"(generally recognized as safe-recunoscute în general ca sigure) de către forurile care răspund de utilizarea aromelor în alimentație – FDA şi FEMA.

Legea alimentației în Germania – LMBG- recunoaşte ca alimente aromele naturale şi natural-identice. Ele pot fi utilizate fără aprobări speciale, dacă nu sunt pe anumite liste restrictive. Numai substanțele de aromă sintetice sunt tratate ca aditivi, iar folosirea lor este supusă unor restricții legale.

În România utilizarea aromelor alimentare este reglementată de Ordinul Ministrului Sănătății nr. 975/1998, publicat în Monitorul Oficial, partea I nr. 268, anul XI din 11 iunie 1999.

Astfel acesta prevede la art. 77 că doza de utilizare a aromatizanților va fi cea recomandată de firma producătoare, avizată de Ministerul Sănătății. Nu se admite folosirea aromatizanților la produse neprelucrate, făina, amidon, zahăr, conserve sterilizate din fructe şi legume, fructe deshidratate, cafea, ceai, vin.

Aromele utilizate nu trebuie să depăşească doza maximă admisă pentru următoarele componente, de ex:

- berberină – 10 mg/kg în băuturi alcoolice;
- cumarină – 10 mg/kg în produse de cofetărie cu caramel, în băuturi alcoolice şi 50 mg/kg în gumă de mestecat;
- pulegonă – 250 mg/kg în băuturi cu aromă de mentă şi 100 mg/kg în băuturi;
- α- şi β-tuionă – 5-10 mg/kg în băuturi alcoolice, 25 mg/kg în produse care conțin salvie şi 35 mg/kg în bitter;
- diacetil - q.s.(quantum satis);
- acetat de etil - q.s.
- acetat de butil - q.s.
- aldehidă benzoică - q.s.
- vanilină şi etilvanilină – 7 mg/kg
- aldehidă cinamică - q.s.
- α- şi β-iononă - q.s.

Quantum satis înseamnă că aditivul poate fi folosit în funcție de nevoile şi dorința fabricantului şi a consumatorului.

Dozele admisibile de aromatizanți sintetici la om

substanța	doza zilnică admisibilă mg/kcorp

	necondiționat	condiționat	temporar
trans-anetol		0-1,25	
benzaldehida	0.5		
benzilacetat		0.125	
cinam aldehida		0.125	
citral		0.1	
citronelol 90 si 98 total alcooli		0-0.25	
etilacetat	0.25		
etil butirat	0.15		
etil formiat		0-5	
etil heptanoat		0-1	
etil lactat			
etil laurat		0-100	
etilmetilfenilglicidat		0-1	
aldehida C_{16}			0-0.6
etil noanoat		0-1	
etilvanilina	0-10	0-5	
eugenol		0-5	
acetat de geranil		0-0.1	
α si β-ionona		0-5	
butirat de izoamil		0-0.25	
linalol 90 si 96		0-0.25	
acetat de linalil 90 si 96		0.2-2	
maltol *d*, mentol si 1-mentol	0-0.2		0-1
metilnitranilat	0-15		
γ-nonalactona	0-1.15		
nonanal			
octanal			
piperonal	0.25	0-0.1	
γ-undecalactona	0-1.25	0-0.1	
vanilina	0-10		

Aromatizanții şi potențiatorii de aromă admişi de Ministerul Sănătății din România (1980)

Denumirea substanței	Alimentul la care este permisă utilizarea	Cantitatea maximă admisă, mg/kg	Condiții de puritate pentru aditiv
1	2	3	4
Acetat de etil Acetat de butil Aldehida benzoică Vanilina Aldehida cinamică Etilvanilina	Produse zaharoase, produse de panificație şi patiserie, napolitane, înghețată, ciocolată, băuturi alcoolice, dulcețuri şi compoturi de fructe verzi nearomate, băuturi răcoritoare	100	Norme FAO/OMS
Ionona	Aceleaşi produse	30	Norme FAO/OMS

Valerianat de etil	Aceleaşi produse	200	Norme FAO/OMS
Amestecuri de aromatizanți	Aceleaşi produse	200	Norme FAO/OMS
Diacetil	Margarina	0,005 ml/kg	Norme FAO/OMS
Esența de fum	Conserve de peşte		Să nu conțină hidrocarburi policiclice condensate cancerigene
Fum lichid	Preparate din carne		Să nu conțină hidrocarburi policiclice condensate cancerigene
Acidul glutamic şi sărurile lui de sodiu şi potasiu, amoniu şi calciu; sărurile de sodiu şi calciu ale acidului 5 ribonucleic, sărurile de calciu ale acidului guanilic	Se aplică cu aprobarea Ministerului Sănătății	Dozele se stabilesc, de la caz la caz, de Ministerul Sănătății	Norme FAO/OMS

Controlul aromatizantilor

Metode de determinare a aromatizanților existenți în sucuri:
1. Determinarea vanilinei, etil-vanilinei şi cumarinei
2. Determinarea aldehidei benzoice
3. Determinarea nitrobenzenului

1. Determinarea vanilinei, etil-vanilinei şi cumarinei

a) Principiul metodei

La determinarea celor trei compuşi are loc mai întâi extracția lor în cloroform, separarea prin adsorbție cromatografică pe acid silicic, eluția cu un amestec de izooctan şi cloroform urmată de evaluare spectrofotometrică.

b) Reactivi

Acid silicic p.a., pentru determinări cromatografice: 1 g acid silicic se pune într-un creuzet de platină, se încălzeşte la 600˚C, timp de 15 min. Şi după răcire, în exicator, se recântăreşte obținându-se astfel cantitatea de SiO_2 formată care se raportează la 100 g de acid silicic, notându-se cu X. Se calculează apoi cantitatea de acid silicic, notată Y, necesară pentru o coloană de 5,8 g cu ajutorul relației

$$Y = 3,384 \cdot 100 / X$$

Se calculează apoi cantitatea de apă Z – necesară prelucrării acidului silicic, cu ajutorul relației:

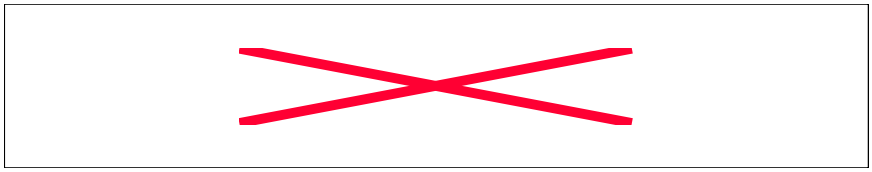
$$Z = 5,80 – Y$$

GENERALITĂȚI

Aromatizantul este acel produs (preparat) care participă la elaborarea unui aliment pentru a conferi o anumită aromă sau pentru a modifica aroma preexistentă.

LUCRAREA 1

Determinarea vanilinei, etil-vanilinei şi cumarinei



Vanilina etil-vanilina cumarina

1. Principiul metodei

Determinarea celor trei compuşi se bazează pe extracţia lor în cloroform, separarea prin adsorbţie cromatografică pe acid silicic, eluţia cu un amestec de izooctan şi cloroform urmată de evaluare spectrofotometrică.

2. Reactivi

- **Acid silicic** p.a., pentru determinări cromatografice: 1 g acid silicic se pune într-un creuzet de platină, se încălzeşte la 600ºC, timp de 15 min. şi după răcire, în exicator, se recântăreşte obţinându-se astfel cantitatea de Sio2 formată care se raportează la 100 g de acid silicic, notându-se cu X. Se calculează apoi cantitatea de acid silicic, notată Y, necesară pentru o coloană de 5,8 g cu ajutorul realaţiei:
-

$$Y = \frac{3{,}384 \cdot 100}{X}$$

Se calculează apoi cantitatea de apă Z –necesară prelucrării acidului silicic, cu ajutorul relaţiei:

$$Z = 5{,}80 - Y$$

- **izooctan pur (2,2,4 – trimetilpentan) 99,5%**, cu p.f. = 98-100℃.
- **amestec izooctan + cloroform** (40 ml cloroform + 1000 ml izooctan).

Amestecul este spălat cu 500 ml apă distilată folosindu-se o pâlnie de separare; se separă faza organică, care se filtrează la trompă la care se montează pâlnia de filtrare, în dopul de plută, *evitându-se dopurile de cauciuc;*

- **soluţie etalon de cumarină;** 100 mg cumarină se aduc într-un balon cotat de 100 ml, se adaugă 50 ml cloroform şi se completează la semn cu izooctan.
- **soluţie etalon de etil-vanilină:** se cântăresc 100 mg etil-vanilină şi se dizolvă, ca mai sus, la 100 ml amestec cloroform + izooctan;
- **soluţie etalon de vanilină:** se cântăresc 100 mg vanilină şi se procedează ca mai sus.

3. Mod de lucru

3.1. Pregătirea probei pentru analiză

Într-o fiolă mare de centrifugă prevăzută cu dop rodat, se cântăresc cantităţi diferite din alimentele analizate: 25 g din produsele semisolide (crème, înghetată, etc.) şi 50 g din produsele zaharoase sau făinoase (biscuiţi, prăjituri, etc.) mojarate cu 50 ml apă distilată adăugată în porţiuni mici. Se aduc în fiola de centrifugare cu 80 ml apă. Se adaugă apoi, 50 ml cloroform, se închide

etanş, se agită puternic 3 min. şi se centrifughează. Se trece lichidul într-o pâlnie de separare şi se separă faza cloroformică care se filtrează, filtratul fiind colectat într-un cilindru gradat de 50 ml: se notează volumul filtratului. Filtratul se aduce, cantitativ, într-o capsulă cu ajutorul cloroformului şi se evaporă complet la temperatura camerei şi întuneric. Reziduul se reia cu exact 0,5 ml cloroform p.a., şi se dizolvă, triturând cu o mică baghetă. Se adaugă apoi 3 ml izooctan şi se aduce totul, cantitativ, într-un balonaş cotat de 10 ml spălând capsula cu mici cantităţi de izooctan care se colectează şi apoi se aduce la semn şi se amestecă.

3.2. Pregătirea coloanei cromatografice cu adsorbant

Se ia o coloană cromatografică cu diametrul de 1,3 cm şi lungimea de 45 cm, în partea de jos a acesteia introducându-se o "perlă" de sticlă; deasupra se adaptează un dop de vată. În paralel se amestecă repede, într-un mojar Y g acid silicic, Z ml apă şi se adaugă imediat 25 ml amestec cloroform – izoocatn. Se obţine o pastă care se introduce în coloana cromatografică prin antrenarea cu mici porţiuni de cloroform. Pentru îndepărtarea neregularităţilor, sau a bulelor de aer din stratul adsorbantului se loveşte uşor coloana cu o baghetă manşonată într-un tub de cauciuc. Deasupra lichidului din coloană se realizează apoi o presiune care să forţeze trecerea acestuia prin adsorbant, până când meniscul lichidului atinge aproape suprafaţa adsorbantului. Se adaugă apoi încă o porţiune de dizolvant care este trecută prin coloană, ca mai sus. Coloana este gata pentru etalonare. În acest scop se procedează în felul următor: se iau câte 1 ml din fiecare din cele 3 soluţii etalon pregătite, aducându-se într-un balon cotat de 25 ml; se aduce la semn cu izooctan şi se agită. Din această soluţie se măsoară atent 2 ml şi se introduc în coloana cromatografică pregătită ca mai sus, astfel ca să nu se deterioreze stratul de adsorbant, se realizează o presiune forţând trecerea acestuia prin stratul adsorbant. Odată terminată adsorbţia se începe eluţia coloanei; în acest scop se umple coloana cromatografică până aproape de extremitatea superioară cu amestecul cloroform – izooctan care este forţat, să străbată coloana cu o viteză de scurgere de 2 - 2,5 ml/min. Eluatul se colectează în cilindri gradaţi mici, în fracţiunide câte 5 ml care sunt aduse într-o serie de eprubete numerotate. După ce se culeg 10 fracţiuni, se măsoară absorbţia la 270 nm şi 325 nm, folosind cuva de 1 cm şi ca soluţie de referinţă amestecul de cloroform şi izooctan. Se eluează în continuare, fără să se mai aplice vrei presiune, colectându-se alte 25 de fracţiuni a câte 5 ml cărora li se măsoară de asemenea extincţia, ca mai sus. Cei trei componenţi (vanilina, eti-vanilina şi cumarina) sunt reţinuţi diefrit pe coloana de adsorbanţi astfel: cumarina va fi eluată în fracţiunile 6 - 10; etil-vanilina în fracţiunile 11 - 18; iar vanilina, în fracţiunile 19 - 30. Procesul eluţiei se reprezintă grafic notându-se pe ordonată absorbţia la cele două lungimi de undă, iar pe abscisă numărul fracţiunilor. Dacă componentele încep să elueze mai repede, înseamnă că adsorbantul are prea multă apă şi operaţia de pregătire a coloanei trebuie reluată adăugându-se acidului silicic mai puţină apă. Dacă componentele încep să elueze mai târziu, înseamnă că adsorbantul are prea puţină apă şi operaţia de pregătire a coloanei trebuie reluată, adăugându-se acidului silicic mai multă apă.

3.3. Identificarea şi dozarea celor trei componente

Se iau 2 ml din soluţia cloroform – izooctan de la pregătirea probei de analiză şi se introduc în coloana cromatografică etalonată, lăsând lichidul să se scurgă încet pe peretele coloanei pentru a nu se deranja stratul de adsorbant. Prin aplicarea unei presiuni se face ca soluţia să treacă prin stratul de adsorbant; când meniscul lichidului este aproape de a atinge suprafaţa adsorbantului, se adaugă, în trei reprize, câte 1 ml amestec cloroform proaspăt. Se umple coloana cu amestecul cloroform – izooctan şi se procedează la eluţie, la fel ca la etalonare, colectându-se în plus trei fracţiuni. Se determină absorbţia tuturor componentelor la 270 nm şi 325 nm. Se reprezintă grafic procesul eluţiei ca în cazul etalonării coloanei.

Dacă una din componente lipseşte, maximul corespunzător fracţiunii respective va lipsi. Pentru determinarea cantitativă se adună valorile absorbţiei citite numai la 270 nm la toate fracţiunile corespunzătoare unei componente ($\sum E$) şi se calculează concentraţiile celor trei aromatizanţi după formula:

$$A(mg) = \frac{1250 \cdot \sum E}{a \cdot V}$$

unde:

∑E – este suma absorbțiilor la 270 nm pentru toate fracțiunile unei componente;

V – volumul de extract cloroformic obținut din cei 50 ml folosiți inițial, după centrifugare, separare şi filtrare, (în ml);

a – absorbția componentei respective la 270 nm care se determină astfel: se ia 1 ml soluție etalon de vanilină; etil-vanilină şi cumarină, se aduce într-un balon cotat de 100 ml, se adaugă 3 – 4 ml cloroform, se aduce la semn cu izooctan şi se amestecă. Se citeşte absorbția la 270 nm şi 325 nm faşă de amestecul cloroform – izooctan, în celula de cuarț de 1 cm. Se calculează absorbanța "a" (g/cm) la 270 nm şi 325 nm, din relația:

$$a = 100 \cdot E$$

Determinarea aldehidei benzoice

1. Principiul metodei

Aldehida benzoică se determină în distilat prin antrenare cu vapori de apă, prin tratarea cu fenil-hidrazină. Se separă fenil-hidrazona care este filtrată şi cântărită:

2. Reactivi

- alcool etilic 10%;
- alcool etilic absolut;
- *soluție fenil-hidrazină:* la 1 ml fenil-hidrazină redistilată se adaugă 1,5 ml acid acetic şi 20 ml apă distilată, apoi se filtrează printr-o hârtie de filtru umezită.

3. Mod de lucru

Proba de analizat se macerează cu alcool absolut, după care se aduce cantitativ, cu alcool absolut, în balonul unui aparat de distilare cu antrenare cu vapori de apă. Se diluează de 10 ori soluția cu apă şi se distilă, prin antrenare cu vapori de apă, colectându-se 300 ml. La distilatul obținut se adaugă cca. 10 ml soluție de fenil-hidrazină. Se agită 5 min., frecându-se pereții balonului cu o baghetă de sticlă.

Se filtrează precipitatul format spălându-se cu puțină apă distilată rece şi apoi cu alcool 10%. Se usucă precipitatul în exicator, la vid, timp de 24 ore, ferit de lumină, apoi se cântăreşte.

Determinarea nitrobenzenului

Nitrobenzenul se utilizează pentru falsificarea esenței de migdale amare sau ca înlocuitor al benzaldehidei. **Fiind toxic, utilizarea lui este complet interzisă.**

1. Principiul metodei

Nitrobenzenul se determină în extractul eteric al distilatului obținut prin antrenarea cu vapori de apă. Deoarece odată cu nitrobenzenul se extrage şi benzaldehida, pentru diferențierea acestora, se tratează amestecul cu hidrogen în stare născândă, când nitrobenzenul trece în anilină care se identifică sub formă de precipitat de tribromanilină:

2.Reactivi

- eter etilic p.a.;
- alcool etilic absolut;
- Zn;
- HCl conc.;
- NaOH;
- Apă de brom.

3.Mod de lucru

Proba de analizat se aduce în balonul unui aparat de distilare cu antrenare de vapori de apă şi se distilă cca. 100 ml. Dacă lichidul este alcoolic se diluează astfel încât să nu conțină mai mult de 10% alcool, se extrage distilatul cu eter în 3 porțiuni a câte 10 ml eter, extractele eterice reunindu-se în acelaşi vas Erlenmeyer. În cazul produselor de cofetărie se iau 200 - 250 g produs, se mojarează bine cu puțină apă distilată, până se obține o pastă, care se antrenează cu vapori de apă.

Extractele eterice se filtrează printr-o pâlnie cu hârtie de filtru uscată. Se evaporă eterul pe o baie de apă; reziduul se reia cu puțin alcool etilic, aducându-se într-o eprubetă. Se adaugă puțină apă, zinc şi HCl, în picături, până se observă o degajare abundentă de hidrogen (soluția se îmbrunează, apoi se decolorează şi apare mirosul neplăcut de anilină). Se alcalinizează cu NaOH şi se extrage cu eter etilic. Se evaporă eterul şi reziduul se redizolvă în apă. La o cotă parte din soluția apoasă se adaugă câteva picături dintr-o soluție saturată de apă de brom, când se formează un precipitat alb de 2,4,6 tribromanilină.